

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 196 42 878 A 1

51 Int. Cl.⁶:

H 01 M 4/36

H 01 M 4/48

H 01 M 4/62

21 Aktenzeichen: 196 42 878.5

22 Anmeldetag: 17. 10. 96

43 Offenlegungstag: 7. 5. 97

DE 196 42 878 A 1

30 Innere Priorität: 32 33 31

31.10.95 DE 195405560

71 Anmelder:

BASF Magnetics (Holding) GmbH, 67059
Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:

Keller, Harald, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Bronstert, Bernd, Dr., 67166 Otterstadt, DE;
Steininger, Helmut, Dr., 67551 Worms, DE; Heil,
Günter, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Blum, Rainer,
67069 Ludwigshafen, DE

54 Für elektrochemische Zellen geeignete Elektrodenmaterialien

57 Für elektrochemische Zellen geeignete Elektrodenmaterialien enthaltend

- a) ein polymeres Bindemittel, welches im wesentlichen aus fluorfreien Monomeren aufgebaut ist, und
- b) einen Feststoff, der in einer elektrochemischen Reaktion Lithiumionen reversibel aufnehmen oder abgeben kann.

DE 196 42 878 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft für elektrochemische Zellen geeignete Elektrodenmaterialien I enthaltend

- 5 a) ein polymeres Bindemittel II, welches im wesentlichen aus fluorfreien Monomeren aufgebaut ist, und
b) einen Feststoff III, der in einer elektrochemischen Reaktion Lithiumionen reversibel aufnehmen oder abgeben kann.

Außerdem betrifft die Erfindung solche Elektrodenmaterialien I, die zusätzlich Polyether enthalten, die Verwendung der Elektrodenmaterialien I in Elektroden und elektrochemischen Zellen, ein Verfahren zur Herstellung der Elektroden, Elektroden und elektrochemische Zellen, die ein Elektrodenmaterial I enthalten, sowie elektrochemische Zellen mit solchen Elektroden.

Elektrochemische, insbesondere wiederaufladbare Zellen sind allgemein bekannt, beispielsweise aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol A3, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, 1985, Seite 343-397.

Unter diesen Zellen nehmen die Lithiumbatterien insbesondere als Sekundär Zellen aufgrund ihrer hohen spezifischen Energiespeicherdichte eine besondere Stellung ein.

Solche Zellen enthalten in der Kathode als einer elektrochemischen Reaktion zugänglichen Verbindung, wie allgemein bekannt, beispielsweise aus DE-A 43 28 785, Lithiumionen und Mangan-, Cobalt- oder Nickelionen enthaltende Mischoxide, wie sie im stöchiometrisch einfachsten Fall als LiMn_2O_4 , LiCoO_2 oder LiNiO_2 beschrieben werden können.

Mit Verbindungen, die Lithiumionen in ihr Gitter einbauen können wie Graphit, reagieren diese Mischoxide reversibel unter Ausbau der kleinen Lithiumionen aus dem Kristallgitter, wobei in diesem die Metallionen wie Mangan-, Cobalt- oder Nickelionen oxidiert werden. Diese Reaktion läßt sich in einer elektrochemischen Zelle zur Stromspeicherung nutzen, indem man die Lithiumionen aufnehmende Verbindung, also das Anodenmaterial, und das Mischoxid durch einen Elektrolyten trennt, durch welchen die Lithiumionen aus dem Mischoxid in das Anodenmaterial wandern.

Zur Aufladung der Zelle fließen Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle und Lithiumkationen durch den Elektrolyten zum Graphit. Bei der Nutzung der Zelle fließen die Lithiumkationen durch den Elektrolyten, die Elektronen hingegen durch einen Nutzwiderstand vom Graphit zum Mischoxid.

Die Elektroden der elektrochemischen Zellen bestehen aus einem Träger, meist einem Metall, und einer darauf aufgetragenen Bindemittelschicht, welche das Anodenmaterial — meist Graphit — bzw. das Mischoxid als Kathodenmaterial in feiner Verteilung enthält.

Zur Beschichtung der Träger trägt man eine Suspension aus den Elektrodenmaterialien und einer Lösung des Bindemittels auf den Träger auf, wonach man das Lösungsmittel abdampft.

Als Bindemittel wurden bisher hochresistente Polymere vorgeschlagen (US-A 5296318), z. B. ein Copolymerisat aus Vinylidendifluorid und Hexafluorpropen.

Derartige Polymere sind aber nicht nur teuer, sondern lassen sich auch nur schlecht in Lösung bringen. Ferner erhöhen sie den Widerstand der Zelle beträchtlich, so daß man bei der Herstellung des Elektrodenmaterials den Elektrolyten, der üblicherweise aus einem Lithium enthaltenden Leitsalz wie LiPF_6 , LiAsF_6 oder LiSbF_6 und einem organischen Lösungsmittel wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat besteht, zuzugeben hat (s. US-A cit.).

Da die Leitsalze bekanntermaßen sehr hydrolyseempfindlich sind, und die Hydrolyse nicht allein zur Zersetzung der Leitsalze, sondern auch zur Zerstörung der elektrochemisch reaktiven Verbindung durch die Hydrolyseprodukte führt, erschwert diese Maßnahme sowohl die Herstellung, als auch die Lagerung des Elektrodenmaterials.

Zur Erhöhung der Lagerstabilität besteht die Möglichkeit, den hilfsweise zugegebenen Elektrolyten nach der zur Herstellung der Elektrode erforderlichen Beschichtung wieder in einem aufwendigen Verfahrensschritt zu entfernen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteilen abzuweichen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Elektrodenmaterialien gefunden.

Die polymeren Bindemittel II sind erfindungsgemäß im wesentlichen aus fluorfreien Monomeren aufgebaut.

Geeignete Polymere II können in an sich bekannter Weise nach verschiedenen Verfahren, beispielsweise durch Kondensationsreaktionen oder durch Additionsreaktionen, hergestellt werden.

Unter einer Kondensationsreaktion versteht man dabei die Herstellung eines Polymeren durch Umsetzung von Monomeren unter Abspaltung niedermolekularer Stoffe.

Auf diese Weise lassen sich Polymere mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen herstellen wie Estergruppen, beispielsweise in Polyethylenterephthalat durch Umsetzung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglycol unter Abspaltung von Methanol oder in Poly(4,4'-isopropylidendiphenylcarbonat) durch Umsetzung von 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) mit Kohlensäureestern wie Dimethylcarbonat unter Abspaltung von Methanol oder mit Phosgen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, wie Amidfunktionen, beispielsweise in Polyamid 66 durch Umsetzung von Hexamethyldiamin mit Adipinsäure unter Abspaltung von Wasser, oder wie Etherfunktionen, beispielsweise in Polyaryletherketonen (PEK) aus p-Phenoxybenzoylchlorid unter Chlorwasserstoff-Abspaltung.

Additionsreaktionen können bekanntermaßen als Kettenreaktion oder als Stufenreaktion durchgeführt werden.

Für derartige Kettenreaktionen eignen sich besonders Heterocyclen, deren Ring bei der Reaktion neben dem Heteroatom geöffnet wird.

Auf diese Weise können verschiedene funktionelle Gruppen wie Estergruppen, beispielsweise in Polyester 6 durch Polymerisation von ϵ -Caprolacton, wie Amidgruppen durch Polymerisation von ϵ -Caprolactam, wie Amingruppen, beispielsweise in Polyethylenimin durch Polymerisation von Ethylenimin, oder wie die für das polymere Bindemittel II besonders geeignete Ethergruppe, beispielsweise in Poly(propylenoxid), Poly(butyl-
oxid), Poly(styroloxid), Poly(tetrahydrofuran) und insbesondere in Poly(ethylenoxid).

Es können auch Polyether aus verschiedenen Monomeren sowie Gemische solcher Polyether eingesetzt werden.

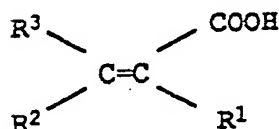
Das Molekulargewicht (Zahlenmittel) der Polyether sollte vorzugsweise 100000 bis 4 Millionen, insbesondere 1 Million bis 2 Millionen betragen.

Solche Polyether können in an sich bekannter Weise aus den entsprechenden Monomeren hergestellt und gegebenenfalls an den Kettenenden durch Addition an Amine, Alkohole und Säuren in ihren mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften abgewandelt, aber nicht wesentlich verändert werden.

Ebenfalls vorteilhaft können polymere Bindemittel II eingesetzt werden, die durch Kettenreaktion im wesentlichen aus einem Ester einer a,b-ungesättigten Carbonsäure und einem C_1-C_{15} -Alkohol, einem olefinisch ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie Ethen, Propen, n-But-1-en, n-But-2-en und insbesondere i-Buten oder Mischungen solcher Monomere aufgebaut sind.

Das Molekulargewicht (Zahlenmittel) der im wesentlichen aus einem olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoff, insbesondere i-Buten, aufgebauten Bindemittel II, wie Polyisobuten, sollte vorzugsweise 500000 bis 2 Millionen, insbesondere 1 Million bis 1,6 Millionen betragen.

Besonders geeignete a,b-ungesättigte Carbonsäuren sind dabei solche der Formel V



in der R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkylreste darstellen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Es können auch Gemische solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Als Alkoholkomponente der Ester eignen sich neben den C_9-C_{15} -Alkanolen wie Nonanol, Decanol, Undecanol und Dodecanol bevorzugt die C_1-C_8 -Alkanole, insbesondere n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, n-Hexanol und Ethylhexanol, Alkoxyalkohole wie Ethoxyethanol sowie Gemische solcher Alkohole.

Die genannten Ester können allein oder mit anderen Monomeren eingesetzt werden, durch welche die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der Polymerisate, die nur aus den genannten Estern aufgebaut sind, abgewandelt, aber nicht wesentlich verändert werden. Die Comonomeren können dabei vorteilhaft in Mengen von 0,1 bis 40 mol-%, insbesondere 0,1 bis 25 mol-%, eingesetzt werden.

Derartige Comonomere sind vorzugsweise die freien Säuren V, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind, mehrwertige a,b-ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Anhydride solcher mehrwertiger a,b-ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid und ein- und mehrwertige Ester dieser mehrwertigen Carbonsäuren insbesondere mit C_1-C_{15} -Alkanolen, wie Maleinsäure-mono-n-butylester, Maleinsäuremono-hexylester, Maleinsäure-mono-ethylhexylester, Maleinsäuredi-butylester, Maleinsäure-di-hexylester, Maleinsäure-di-ethylhexylester, Fumarsäure-mono-n-butylester, Fumarsäure-mono-hexylester, Fumarsäure-mono-ethylhexylester, Fumarsäure-di-butylester, Fumarsäure-di-hexylester, Fumarsäure-di-ethylhexylester oder mit mehrwertigen Alkoholen wie Ethandiol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, den Butandiolen oder Glycerin.

Als Comonomere kommen außerdem olefinisch ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol und a-Methylstyrol, ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril, halogenierte Olefine wie Vinylchlorid, Vinylalkoholderivate wie Vinylacetat sowie Mischungen solcher Monomere in Betracht. Ferner können Monomere eingesetzt werden, durch die weitere funktionelle Gruppen wie Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen oder Silangruppen, insbesondere Trichlorsilan-, Trimethoxysilan- und Triethoxysilangruppen, in das Bindemittel eingeführt werden.

Zudem kommen bifunktionelle Monomere in geringen Mengen in Betracht, durch welche eine leichte Vernetzung der Polymeren II bewirkt wird, z. B. Butadien, Divinylbenzol und die Mehrfachen Ester von a,b-ungesättigten Carbonsäuren mit den vorgenannten mehrwertigen Alkoholen.

Man kann die Polymere nach allen bekannten Polymerisationsmethoden herstellen, also z. B. durch Substanzpolymerisation, Dispersionspolymerisation sowie Lösungspolymerisation gegebenenfalls unter Zusatz von Startern, Reglern oder Katalysatoren.

Als Starter kommen Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid, Dialkylperoxide wie Dicumylperoxid und Di-tert.-butylperoxid, Perester wie tert.-Butylperpivalat und tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat sowie Azoverbindungen wie 2,2'-Azobisisobutyronitril und 2,2'-Azobis(methylisobutyrat) und, insbesondere für die Polymerisation von i-Buten, Bortrifluorid und Aluminiumalkylhalogenide in Betracht.

Geeignete Regler sind Mercaptane wie Mercaptoethanol, Mercaptododecan und Mercaptobernsteinsäure.

Es können auch Gemische verschiedener Starter und/oder Regler eingesetzt werden.

Starter und Regler werden in den üblichen Mengen eingesetzt, und zwar in der Regel von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Monomer bzw. Monomerengemisch.

Als Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel eignen sich Ester wie Essigsäureethylester, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Benzin und Cyclohexan sowie insbesondere cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan.

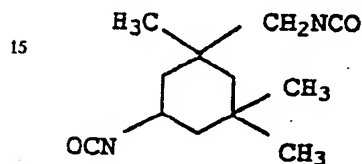
Die Polymerisation wird in der Regel bei einer Temperatur von 30°C bis 150°C, bevorzugt 60°C bis 90°C

durchgeführt. Die Polymerisation von i-Buten kann vorteilhaft bei -40°C bis -100°C erfolgen.

Die Polymeren können bei Verwendung eines Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels aus dem Reaktionsgemisch nach bekannten Methoden, z. B. durch Extraktion oder Fällung, isoliert oder vorzugsweise ohne Isolierung zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

5 Durch Stufenreaktion sind die als Bindemittel II besonders geeigneten Polymere mit Carbamatgruppen erhältlich, beispielsweise in Polyurethanen durch Umsetzung eines mehrwertigen Isocyanats mit einem mehrwertigen Alkohol.

Als Isocyanate kommen insbesondere Diisocyanate mit 6 bis 30 C-Atomen in Betracht. Vorteilhaft eingesetzt werden können aliphatische nichtcyclische Diisocyanate wie 1,5-Hexamethyldiisocyanat und 1,6-Hexamethyldiisocyanat, aliphatische cyclische Diisocyanate wie 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Isophorondiisocyanat der Formel



oder aromatische Diisocyanate wie Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, m-Tetramethylxyldiisocyanat, p-Tetramethylxyldiisocyanat, 1,5-Tetrahydronaphthylendiisocyanat und 4,4-Diphenylmethandiisocyanat oder Mischungen solcher Verbindungen.

Als Alkoholkomponente eignen sich mehrwertige aliphatische, aromatisch-aliphatische und aromatisch-cycloaliphatische Alkohole mit nicht-phenolischen Hydroxylgruppen als gegenüber Isocyanaten reaktiven Hydroxylgruppen des mehrwertigen Alkohols, vorzugsweise Diole und Triole, oder auch Wasser sowie Mischungen solcher Verbindungen.

Als aliphatische Diole können vorzugsweise solche mit 2 bis 20 C-Atomen, wie 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,10-Decandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Diethylenglycol, Triethylenglycol oder Methyldiethanolamin eingesetzt werden.

Als aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Diole kommen vorzugsweise solche mit 8 bis 30 C-Atomen in Betracht. Als aromatische Strukturen eignen sich dabei heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie Bisphenol A, oder Bisphenol F.

Geeignete Triole sind insbesondere solche mit 3 bis 20 C-Atomen wie Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, oder vorzugsweise Glycerin, Trimethylolpropan und Triethanolamin.

Ein Polyurethan kann neben der Carbamat-Gruppe weitere funktionelle Gruppen enthalten, insbesondere Harnstoffgruppen (Kohlensäurediamid-Gruppen), die beispielsweise durch Umsetzung einer Isocyanatgruppe mit einer Aminogruppe erhalten werden kann, oder Ester- oder Ethergruppen, die durch Umsetzung einer Isocyanatgruppe mit einer OH-Gruppe eines Polyesters, beispielsweise aus Adipinsäure und Cyclohexandimethylol, oder Polyethers erhalten werden kann.

Zur Herstellung Harnstoffgruppen enthaltender Polyurethane setzt man Isocyanate vorteilhaft mit mehrwertigen Aminen, insbesondere Diaminen, vorzugsweise mit 2 bis 15 C-Atomen, wie Ethylendiamin, 1,6-Hexamethyldiamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,4-Diaminodiphenylmethan, oder Aminoalkohole wie Monoethanolamin, Monoisopropylamin oder 2-Amino-2-methylpentan-2-ol um.

Die Herstellung der Polyurethane kann in an sich bekannter Weise vorgenommen werden, wobei sich die Mitverwendung eines Katalysators, vorzugsweise eines tertiären Amins wie Triethylamin, Tributylamin, Diazabicyclo(2,2,2)octan, N-Methylpyridin oder N-Methylmorpholin empfiehlt. Weitere geeignete Katalysatoren sind metallorganische Verbindungen wie Dibutylzinn-dilaurat und Metallsalze wie Zinn-octoat, Blei-octoat oder Zinkstearat. Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 1000 Gew.-ppm der Gesamtmenge aller Komponenten der Polyurethane.

Die Mitverwendung eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht erforderlich, wird aber bevorzugt.

55 Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, Xylol oder Cyclohexan, Ester, insbesondere Ethylglykolacetat, Ethylacetat oder Butylacetat, Amide, insbesondere Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, Sulfoxide, insbesondere Dimethylsulfoxid, Ketone, insbesondere Methylcyclohexanon oder Cyclohexanon, Ether, insbesondere Diisopropylether oder Methyl-tert-butylether oder bevorzugt cyclische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran oder Dioxan. In manchen Fällen kommt auch Wasser in Betracht.

Die Lösungs- oder Verdünnungsmittel können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden.

Die Reaktion wird in der Regel bei 10°C bis 70°C durchgeführt, wodurch sich Reaktionszeiten von 0,2 bis 8 Stunden ergeben.

Die polymeren Bindemittel II können bei Verwendung eines Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels aus dem Reaktionsgemisch nach bekannten Methoden, z. B. durch Extraktion oder Fällung, isoliert oder vorzugsweise ohne Isolierung zur Weiterverarbeitung eingesetzt werden.

Die polymeren Bindemittel können allein oder in Mischungen eingesetzt werden. Besonders vorteilhafte Mischungen sind dabei solche, die Polyether in Mengen bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels II von

0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% enthalten, insbesondere im Gemisch mit Polymeren II, die im wesentlichen aus mindestens einem olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoff wie Ethen, Propen, n-But-1-en, n-But-2-en oder vorzugsweise i-Buten oder mindestens einem Ester einer α,β -ungesättigten Carbonsäure, insbesondere einer Carbonsäure der Formel V, und einem C_1 — C_{15} -Alkohol oder Gemischen solcher Verbindungen bestehen.

Als elektrochemisch reaktive Verbindung III, die Lithiumionen reversibel aufnehmen oder abgeben kann, kommen die für Elektrodenmaterialien in elektrochemischen Zellen üblicherweise verwendeten Substanzen in Betracht.

Dies sind insbesondere solche Verbindungen III, die Lithiumionen unter gleichzeitiger Aufnahme von Elektronen einlagern bzw. Lithiumionen unter gleichzeitiger Abgabe von Elektronen abgeben. Im Falle von wiederaufladbaren Batterien sollten diese Vorgänge weitestgehend reversibel sein. Zur Erzeugung einer zur Speicherung von elektrischer Energie erforderlichen elektrischen Spannung zwischen den beiden Elektroden muß dieser Lithiumeinbau bzw. Lithiumausbau in den beiden Elektrodenmaterialien auf unterschiedlichem elektrochemischem Potential erfolgen.

Als Anodenmaterial eignen sich solche Verbindungen III, die Lithiumionen unter Aufnahmen von Elektronen bei einem hohen elektrochemischen Potential einbauen, wie Kohlenstoff in verschiedensten Formen, beispielsweise als natürliche und synthetische Graphite, Kokse und Ruße oder Mischungen solcher Kohlenstoffatomen. Der Kohlenstoff kann dabei durch verschiedene Maßnahmen, beispielsweise Oxidation oder Sulfonierung, modifiziert sein.

Solche Kohlenstoffe sind beispielsweise aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed, Vol. AS, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1986, Seite 95—163 bekannt.

Als Verbindungen III, die Lithiumionen auf einem niedrigen elektrochemischen Potential abgeben können und üblicherweise im Kathodenmaterial beispielsweise gegenüber Kohlenstoff eingesetzt werden, kommen Salze oder salzartige Verbindungen, wie Chloride, Sulfide und insbesondere Oxide von Metallen, die einen reversiblen Wertigkeitswechsel ohne wesentliche irreversible Zerstörung der Salzstruktur oder der salzartigen Struktur unter weitestgehend reversiblen Einbau bzw. Ausbau der Lithiumionen ermöglichen, wie Ti, Mn, Co, Ni, Mo, Fe oder Mischungen solcher Verbindungen in Betracht.

Derartige Verbindungen können in verschiedenen Kristallstrukturen wie Schichtstrukturen oder insbesondere der Spinellstruktur auftreten.

Besonders geeignet sind Mischoxide enthaltend Mn, Co oder Ni. Die Mischoxide können zusätzlich Lithium oder zur Modifizierung der anwendungstechnischen Eigenschaften weitere Metallatome enthalten.

Die Herstellung der Mischoxide kann in an sich bekannter Weise durch Feststoff oder Flüssigphasenreaktion aus geeigneten Vorstufen, insbesondere aus die entsprechenden Metalle enthaltenden Salzen, erfolgen, wobei Eigenschaften wie spezifische Oberfläche, die, gemessen nach DIN 66132, 0,1 bis 30 m²/g, vorzugsweise 0,1 bis 20 m²/g, insbesondere 0,1 bis 10 m²/g die spezifische Energiedichte, die 50 bis 200 mAh/g, vorzugsweise 100 bis 200 mAh/g beträgt, oder die Zyklisierbarkeit bezüglich Ladung und Entladung durch einige einfache Vorversuche optimiert werden können.

Die Verbindungen III lassen sich bequem in die Bindemittel II einarbeiten.

Dazu kann mindestens eine Verbindung III in an sich bekannter Weise mit mindestens einem Bindemittel II oder mindestens einer Verbindung, die in ein Bindemittel II umgewandelt werden kann, und gegebenenfalls Zusatzstoffen wie Füllstoffen, Dispergierhilfsmitteln oder Vernetzern verdünnungsmittelfrei oder vorzugsweise in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels gemischt und anschließend auf ein Trägermaterial aufgetragen werden. Die weitere Verarbeitung kann wie üblich erfolgen, z. B. durch Entfernen des Verdünnungsmittels und, falls das Bindemittel vernetzbar ist, Aushärten des Bindemittels, mit anschließendem Kalandrieren.

Die Mengenverhältnisse zwischen der Verbindung III und dem Bindemittel II sollte dabei 80 : 20 bis 99 : 1, vorzugsweise 90 : 1 bis 99 : 1, insbesondere 93 : 7 bis 98 : 2 Gew.-%:Gew.-% betragen.

Als organische Verdünnungsmittel eignen sich aliphatische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffgemische wie Benzin, Toluol und Xylol, aliphatische Ester, insbesondere Ethylacetat und Butylacetat und Ketone, insbesondere Aceton, Ethylmethylketon und Cyclohexanon. In manchen Fällen kommt auch Wasser in Betracht, sofern sich dieses nach der Beschichtung des Trägers vollständig entfernen läßt. Es können auch Mischungen solcher Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Als Füllstoffe finden bekanntermaßen anorganische und organische Pigmente wie Siliziumdioxid, Titandioxid und Kohlenstoff wie Ruß und Graphit Anwendung.

Als Dispergierhilfsmittel eignen sich Aromaten mit Polyalkylen-Seitenketten wie Polyethylen-Seitenketten, insbesondere mit 10 bis 30 Ethylenoxideinheiten veretheretes Naphthol, und nichtionische Tenside, insbesondere mit Polyalkylenoxiden, insbesondere mit Polyethylenoxid, vorzugsweise mit 5 bis 30 Ethylenoxideinheiten, veretherete Fettalkohole.

Als Vernetzer, insbesondere in der Wärme vernetzende Substanzen, kommen in an sich bekannter Weise verkappte Diisocyanate (blocked isocyanates), veretherete Harnstoff-Formaldehyd-Harze und insbesondere beispielsweise mit Butanol veretherete Melamin-Formaldehyd-Harze in Betracht. Solche Vernetzer können bezogen auf das Bindemittel II vorteilhaft in Mengen von 0,5 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eingesetzt werden.

Als Trägermaterial lassen sich die üblichen starren oder flexiblen, insbesondere elektrisch leitfähigen Trägermaterialien verwenden, insbesondere Folien aus Kupfer und Aluminium, die im allgemeinen Stärken von 1 bis 50 μ m und insbesondere 10 bis 20 μ m haben.

Die Schichtdicke des Elektrodenmaterials auf dem Trägermaterial sollte vorteilhaft 50 bis 500 μ m, insbesondere 100 bis 300 μ m betragen.

Bei der Herstellung der Elektroden können mehrere Schichten, von denen mindestens eine eine erfindungsgemäße Elektrodenmaterial I enthält, auf das Trägermaterial aufgebracht werden.

In elektrochemischen Zellen können erfindungsgemäße Elektrodenmaterialien I und damit hergestellte Elektroden in an sich bekannter Weise eingesetzt werden.

Als Elektrolyt kommen die üblichen organischen Verbindungen, bevorzugt Ester wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat oder Mischungen solcher Verbindungen in Betracht.

Der Elektrolyt kann vorteilhaft ein insbesondere Lithiumionen enthaltendes Leitsalz wie LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 oder LiCF_3SO_3 enthalten.

Derartige elektrochemische Zellen liefern in der Regel eine Spannung von 3,0 bis 4,5 V.

Beispiele

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 1,84 g Polyacrylatharze (Copolymer aus 95 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat, 3 Gew.-% Acrylsäure, 2 Gew.-% Maleinsäuremonobutylester), welches 2,5 Gew.-% Vernetzer (Luwipal 12, Firma BASF Aktiengesellschaft) enthält, in 75,13 g Tetrahydrofuran (THF) wurden 90 g Graphit (MCMB, Firma Osaka Gas) unter Rühren gegeben, 10 Minuten gerührt und anschließend die Dispersion weitere 2 Stunden auf einem Rollbrett durchmischt.

Die Dispersion wurde mit einem Zieh rakel auf eine Kupferfolie aufgetragen. Die Schicht wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur und weitere 10 Minuten bei 100°C getrocknet.

Die Elektrode zeigte hervorragende mechanische Eigenschaften und im Halbzellentest gegenüber einer Lithiummetallfolie hervorragende elektrochemische Eigenschaften.

Beispiel 2

2,3 g Polyethylenoxid mit einem Molekulargewicht von 2000000 (Polyox WSRN 60 K, Firma UCC), 110 g Graphit (MCMB, Firma Osaka Gas) und 3,75 g Polyacrylatharz (Copolymer aus 95 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat, 3 Gew.-% Acrylsäure, 2 Gew.-% Maleinsäuremonobutylester), welches 2,5 Gew.-% Vernetzer (Luwipal 12, Firma BASF Aktiengesellschaft) enthält, wurden zu einer Mischung aus 245 g THF und 118 g Dioxan unter Rühren bei 40°C gegeben und 24 Stunden bei 30°C bis 35°C auf dem Rollbrett gemischt.

Die Dispersion wurde mit einem Zieh rakel auf eine Kupferfolie aufgetragen. Die Schicht wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur und weitere 60 Minuten bei 120°C getrocknet.

Die Elektrode zeigte hervorragende mechanische Eigenschaften und im Halbzellentest gegenüber einer Lithiummetallfolie hervorragende elektrochemische Eigenschaften.

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 4 g Polyacrylatharz (Copolymer aus 95 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat, 3 Gew.-% Acrylsäure, 2 Gew.-% Maleinsäuremonobutylester), welches 2,5 Gew.-% Vernetzer (Luwipal 12, Firma BASF Aktiengesellschaft) enthält, in 122,23 g Tetrahydrofuran (THF) wurden 4,8 g SAB-Ruß (Firma Chevron Chemical Company) und 91,20 g LiCoO_2 -Pigment unter intensivem Rühren gegeben, 5 Minuten intensiv gerührt und anschließend die Dispersion weitere 2 Stunden auf einem Rollbrett durchmischt.

Die Dispersion wurde mit einem Zieh rakel auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Die Schicht wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur und weitere 10 Minuten bei 100°C getrocknet.

Die Elektrode zeigte hervorragende mechanische Eigenschaften und im Halbzellentest gegenüber einer Lithiummetallfolie hervorragende elektrochemische Eigenschaften.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 194 g Graphit (MCMB, Firma Osaka Gas), 6 g Polyisobuten (mit einem Staudinger-Index von 551 bis 661 g/cm³) und 225,53 g THF wurde mit 100 g Stahlkugeln (Durchmesser 4–6 mm) 20 h dispergiert. Nach dem Abtrennen der Stahlkugeln wurde die Dispersion mit einer Beschichtungsmaschine mit einer Geschwindigkeit von 1,3 m/min auf eine Kupferfolie aufgetragen und bei 57°C getrocknet.

Die Elektrode zeigte hervorragende mechanische Eigenschaften und im Halbzellentest gegenüber einer Lithiummetallfolie hervorragende elektrochemische Eigenschaften.

Beispiel 5

Eine Mischung aus 92,15 g LiCoO_2 -Pigment, 4,85 g SAB-Ruß (Firma Chevron Chemical Company), 3 g Polyisobutyl (mit einem Staudinger-Index von 551 bis 661 g/cm³) und 132,56 g THF wurde mit 350 g Stahlkugeln (Durchmesser 4–6 mm) 42 h dispergiert.

Nach dem Abtrennen der Stahlkugeln wurde die Dispersion mit einem Zieh rakel auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Die Schicht wurde 10 Minuten bei Raumtemperatur und weitere 10 Minuten bei 100°C getrocknet.

Die Elektrode zeigte hervorragende mechanische Eigenschaften und im Halbzellentest gegenüber einer Lithiummetallfolie hervorragende elektrochemische Eigenschaften.

Beispiel 6

Eine Mischung aus 9095,63 g Graphit (KS6, Firma Lonza G&T), 1892,92 g eines Polyurethanharzes (Mortane

CA 330, Firma Morton Thiocol), 224,44 g eines mit 11 Ethylenoxideinheiten veretherten β -Naphthols, 12591,17 g THF und 4936,42 g Dioxan wurde 24 h dispergiert.

Die Dispersion wurde mit einem Zieh rakel auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Die Schicht wurde 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Die Elektrode zeigte hervorragende mechanische Eigenschaften und im Halbzellentest gegenüber einer Lithiummetallfolie hervorragende elektrochemische Eigenschaften.

Beispiel 7

Eine Mischung aus 1271,60 g Graphit (MCMB, Firma Osaka Gas), 39,78 g SAB-Ruß (Firma Chevron Chemical Company), 415,32 g eines Polyurethanharzes (Mortane CA 330, Firma Morton Thiocol), 65,12 g eines mit 11 Ethylenoxideinheiten veretherten, methylgruppenverschlossenen β -Naphthols, 646,95 g THF und 189,61 g Dioxan wurde zunächst 6 h mit 3883,33 g Stahlkugeln (Durchmesser 4–6 mm) und anschließend nach Abtrennung der Stahlkugeln weitere 18 h dispergiert.

Die Dispersion wurde mit einem Zieh rakel auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Die Schicht wurde 10 Minuten bei 120°C getrocknet.

Die Elektrode zeigte hervorragende mechanische Eigenschaften und im Halbzellentest gegenüber einer Lithiummetallfolie hervorragende elektrochemische Eigenschaften.

Beispiel 8

Eine Mischung aus 639,22 g LiCoO₂-Pigment, 41,47 g Graphit (KS10, Firma Lonza G&T), 23,74 g Ruß (Ensaco 150 E GRAN, Firma M.M.M. Ensari Carbon Black), 140,72 g eines Polyurethanharzes (Mortane CA 330, Firma Morton Thiocol), 22,71 g eines mit 11 Ethylenoxideinheiten veretherten, methylgruppenverschlossenen β -Naphthols, 182,48 g THF und 48,76 g Dioxan wurde 2 h mit 566,4 Keramikkugeln (Zr/Si-Oxid-Keramik, Durchmesser 1–1,25 mm) dispergiert.

Nach Abtrennung der Keramikkugeln wurde die Dispersion mit einem Zieh rakel auf eine Aluminiumfolie aufgetragen. Die Schicht wurde 10 Minuten bei 120°C getrocknet.

Die Elektrode zeigte hervorragende mechanische Eigenschaften und im Halbzellentest gegenüber einer Lithiummetallfolie hervorragende elektrochemische Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Für elektrochemische Zellen geeignete Elektrodenmaterialien I enthaltend
 - a) ein polymeres Bindemittel II, welches im wesentlichen aus fluorfreien Monomeren aufgebaut ist, und
 - b) einen Feststoff III, der in einer elektrochemischen Reaktion Lithiumionen reversibel aufnehmen oder abgeben kann.
2. Elektrodenmaterialien I nach Anspruch 1 enthaltend Kohlenstoff als Verbindung III.
3. Elektrodenmaterialien I nach Anspruch 1 enthaltend ein Mn-, Co-, Ni-, Fe- oder Mo-ionen und Lithiumionen enthaltendes Mischoxid als Verbindung III.
4. Elektrodenmaterialien I nach den Ansprüchen 1 bis 3 enthaltend einen Polyether IV.
5. Verwendung der Elektrodenmaterialien I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Elektroden.
6. Elektroden enthaltend ein Elektrodenmaterial I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
7. Verfahren zur Herstellung von ein Elektrodenmaterial I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 enthaltenden Elektroden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung enthaltend ein Bindemittel II oder mindestens eine Verbindung, die in ein Bindemittel II überführt werden kann, eine Verbindung III, gegebenenfalls einen Polyether IV und ein flüssiges Verdünnungsmittel auf einen Träger aufbringt und anschließend das flüssige Verdünnungsmittel entfernt.
8. Verwendung von Elektrodenmaterialien I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von elektrochemischen Zellen.
9. Elektrochemische Zellen enthaltend ein Elektrodenmaterial I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
10. Elektrochemische Zellen enthaltend eine Elektrode gemäß Anspruch 6 oder 7.

- Leerseite -